

Rec'd PCT/PTO 20 JUN 2005

#2  
PCT/JP03/16179

10/539798

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

16. 1. 2004

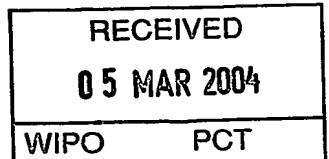
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 3月13日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-068375  
[ST. 10/C]: [JP2003-068375]

出 願 人  
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

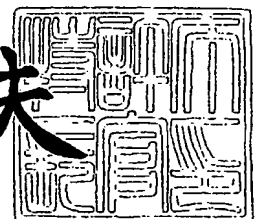


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P150081000

【提出日】 平成15年 3月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 63/02

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

【氏名】 近藤 晃史

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

【氏名】 原田 陽子

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

【氏名】 杉浦 将

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

【氏名】 伊藤 弘一

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代表者】 皇 芳之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010054

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー用線状ポリエステル樹脂、トナー、及びトナー用線状ポリエステル樹脂の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオールを全カルボン酸成分 100 モル部に対して 10 ～ 60 モル部含有し、ガラス転移温度が 50 ～ 75℃ の範囲にあり、軟化温度が 150 ～ 220℃ の範囲にあり、酸価が 10 mg KOH / g 以下であるトナー用線状ポリエステル樹脂。

【請求項 2】 質量平均分子量 (Mw) が 25,000 ～ 100,000 の範囲にある、請求項 1 記載のトナー用線状ポリエステル樹脂。

【請求項 3】 炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオールが、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、シクロヘキサンジメタノールから選ばれる 1 種以上である、請求項 1 または 2 に記載のトナー用線状ポリエステル樹脂。

【請求項 4】 ジカルボン酸成分とジオール成分とを 250 ～ 280℃ の範囲の温度、及び 200 kPa ～ 500 kPa の範囲の圧力下でエステル化反応させた後、250 ～ 300℃ の範囲であるとともにエステル化反応温度よりも 5℃ 以上高い温度、及び 1 kPa 以下の圧力下で縮重合して得られる、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のトナー用線状ポリエステル樹脂。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載したトナー用線状ポリエステル樹脂をバインダー樹脂として含有するトナー。

【請求項 6】 ジカルボン酸成分とジオール成分とを 250 ～ 280℃ の範囲の温度、及び 200 kPa ～ 500 kPa の範囲の圧力下でエステル化反応させた後、250 ～ 300℃ の範囲であるとともにエステル化反応温度よりも 5℃ 以上高い温度、及び 1 kPa 以下の圧力下で縮重合する、トナー用線状ポリエステル樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、トナー用線状ポリエステル樹脂、トナー、およびその製造方法に関

するものである。特に、本発明は、電子写真法、静電記録法や静電印刷法等において、静電荷像または磁気潜像の現像に用いられ、物性バランスが良く、特に非オフセット性と光沢性に優れるトナーを提供できる、トナー用線状ポリエステル樹脂、およびその製造方法に関するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

電子写真印刷法および静電荷現像法により画像を得る方法においては、感光体上に形成された静電荷像をあらかじめ摩擦により帯電させたトナーによって現像したのち、定着部においてヒートローラー圧着により定着を行う方式が一般的である。これらのプロセスを問題なく通過するためには、トナーは、帯電量安定性、耐ブロッキング性、非オフセット性等の様々な性能を併せ持つ必要がある。近年は、低エネルギーの観点から、ヒートローラーの温度がより低温でも紙への定着性が良好で、広い定着温度幅を有するトナーが強く求められている。さらに最近では、フルカラー電子写真システムの普及に伴い、光沢のある画像を形成することができるトナーが求められている。

#### 【0003】

トナー用バインダー樹脂は上述のようなトナー特性に大きな影響を与えるものであり、そのような樹脂としてポリスチレン樹脂、スチレンアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂等が知られているが、最近では、本質的に定着性に優れるポリエステル樹脂が特に注目されている。

ポリエステル系トナー用樹脂としては、三官能以上のモノマーを使用した非線状ポリエステル樹脂が一般的であるが、より低温での定着性に優れる樹脂が強く望まれており、種々の検討がなされてきた。

#### 【0004】

例えば、特開平4-362956号公報、特開平8-320593号公報等では、非線状ポリエステルに低融点の線状ポリエステルを混合して低温定着性を改良する試みがなされている。さらに、特開平10-339969号公報、特開平10-268558号公報、特開2000-305316号公報等では、線状ポリエステルを用いた検討がなされている。さらに、特開平4-313760号公

報、特開平2002-287427号公報では、軟化点を規定した2種のポリエステル樹脂からなるトナーの検討がなされている。

**【0005】****【特許文献1】**

特開平4-362956号公報

**【特許文献2】**

特開平8-320593号公報

**【特許文献3】**

特開平10-339969号公報

**【特許文献4】**

特開平10-268558号公報

**【特許文献5】**

特開2000-305316号公報

**【特許文献6】**

特開平4-313760号公報

**【特許文献7】**

特開平2002-287427号公報

**【0006】****【発明が解決しようとする課題】**

上述の技術等により、定着性能の改良されたトナー用樹脂が開発されてきているが、定着性能に対する市場の要求はさらに厳しくなっており、上述の技術では、耐ブロッキング性、非オフセット性等の必要物性を保持しつつ、市場要求を満足させ得る低温定着性や光沢性を有する樹脂の開発には至っていなかった。

本発明の目的は、上記の如き従来技術の問題点を解決し、物性バランスが良く、特に非オフセット性と光沢性に優れるトナーを提供できる、トナー用線状ポリエステル樹脂、およびその製造方法を提供することにある。

**【0007】****【発明を解決するための手段】**

本発明者らは、トナー用線状ポリエステル樹脂について鋭意研究した結果、下

記の構成を採用することにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

#### 【0008】

すなわち、本発明は、炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオールを全カルボン酸成分 100 モル部に対して 10 ～ 60 モル部含有し、ガラス転移温度が 50 ～ 75℃ の範囲にあり、軟化温度が 150 ～ 220℃ の範囲にあり、酸価が 10 mg KOH / g 以下であるトナー用線状ポリエステル樹脂に関するものであり、このトナー用線状ポリエステル樹脂をバインダー樹脂として含有するトナーに関するものであり、ジカルボン酸成分とジオール成分とを 250 ～ 280℃ の範囲の温度、及び 200 kPa ～ 500 kPa の範囲の圧力下でエステル化反応させた後、250 ～ 300℃ の範囲であるとともにエステル化反応温度よりも 5℃ 以上高い温度、及び 1 kPa 以下の圧力下で縮重合する、トナー用線状ポリエステル樹脂の製造方法に関するものである。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のトナー用線状ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分とジオール成分とからなることを特徴としている。ここで、線状ポリエステルとは、直鎖状の主鎖からなるポリエステルまたは直鎖状の主鎖とそれに結合する比較的短い側鎖とからなる構造をもつポリエステルをいう。線状のポリエステル樹脂とすることにより、定着面が平滑で、定着性の良好なトナーを提供できる樹脂を得ることができる。

#### 【0010】

本発明におけるトナー用線状ポリエステル樹脂には、炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオール成分が必須成分として、全カルボン酸成分 100 モル部に対して 10 ～ 60 モル部含有される。

炭素数 3 ～ 10 の脂肪族ジオール成分を使用することによって、トナーの紙への定着性を優れたものとすることができる。この成分は、必要に応じて適宜選択して使用することができるが、中でも、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、シクロヘキサンジメタノールからの成分であるのが好ましい。これら

の成分はそれぞれ単独で用いても良く、2種以上の併用であっても良い。

炭素数3～10の脂肪族ジオール成分を全カルボン酸成分100モル部に対して10モル部以上とすることによって、ポリエステル樹脂の結晶化を抑制することができ、透明性、光沢性に優れたものとするのが可能である。好ましくは、15モル部以上である。また、60モル部以下とすることによって、トナーの非オフセット性に優れたものとするのが可能である。好ましくは、55モル部以下である。

#### 【0011】

本発明のトナー用線状ポリエステル樹脂の構成成分として有用な他のジオール成分としては、例えば、ポリオキシエチレンー(2.0)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(2.0)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2)ーポリオキシエチレンー(2.0)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(2.4)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン等の芳香族ジオール成分が挙げられ、これらはそれぞれ単独、または2種以上の併用で使用することができる。芳香族ジオール成分は、樹脂のガラス転移温度を上げる効果があるため、これを構成成分として使用すると、得られるトナーの耐ブロッキング性が向上する傾向にある。特に、ポリオキシプロピレンもしくはポリオキシエチレン単位の数 $n$ が $2.1 \leq n \leq 8$ であるポリオキシプロピレン( $n$ )ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパンおよび $2.0 \leq n \leq 3.0$ であるポリオキシエチレン( $n$ )ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。

#### 【0012】

一方、これらの芳香族ジオール成分は、トナーの光沢性に悪影響を及ぼす可能性があるため、その使用量は、全カルボン酸成分の合計量を100モル部とした場合に、10モル部以下であるのが好ましい。



## 【0013】

さらに、有用な他のジオール成分としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、水添ビスフェノールA等を挙げることができる。これらはそれぞれ単独、または2種以上を併用して使用することができる。

## 【0014】

本発明のトナー用線状ポリエステル樹脂の構成成分として有用なジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸またはそれらの低級アルキルエステルなどからの成分を挙げることができる。テレフタル酸、イソフタル酸の低級アルキルエステルの具体例として、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジブチル、イソフタル酸ジブチル等を挙げることができるが、ハンドリング性およびコストの点でテレフタル酸やイソフタル酸が好ましい。これらのジカルボン酸またはその低級アルキルエステルは、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

## 【0015】

他に有用なジカルボン酸成分としては、例えば、フタル酸、セバシン酸、イソデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、またはそれらのモノメチル、モノエチル、ジメチル、ジエチルエステルまたはそれらの酸無水物からの成分が挙げることができる。これらのジカルボン酸成分は、トナーの定着性や耐ブロッキング性といった基本特性に関係するため、本発明の目的を損なわない範囲内において、要求性能に応じて適宜に使用することができる。

## 【0016】

本発明のトナー用線状ポリエステル樹脂は、ガラス転移温度（以下T<sub>g</sub>という）が50～75℃の範囲である必要がある。これは、T<sub>g</sub>が50℃未満であると、トナーの耐ブロッキング性が低下する傾向にあるためである。好ましくは52℃以上である。また、T<sub>g</sub>が75℃を超えると、トナーの定着性が低下する傾向にあるためである。好ましくは73℃以下である。

## 【0017】

さらに、本発明のトナー用線状ポリエステル樹脂は、軟化温度が $150 \sim 220^{\circ}\text{C}$ の範囲である必要がある。これは、軟化温度が $150^{\circ}\text{C}$ 未満であると、トナーの非オフセット性が低下する傾向にあるためである。好ましくは $160^{\circ}\text{C}$ 以上であり、さらに好ましくは $170^{\circ}\text{C}$ 以上である。また、軟化温度が $220^{\circ}\text{C}$ を超えると、トナーの定着性が低下する傾向にあるためである。好ましくは $210^{\circ}\text{C}$ 以下であり、さらに好ましくは $200^{\circ}\text{C}$ 以下である。

また、本発明のトナー用線状ポリエステル樹脂は、融点を持たないのが好ましい。これは、融点を持たないことによって、トナーの定着性や光沢性が向上する傾向にあるためである。

## 【0018】

さらに、本発明のトナー用線状ポリエステル樹脂の酸価は、 $10\text{mg KOH/g}$ 以下とする必要がある。これは、酸価が $10\text{mg KOH/g}$ を超えると、トナーの環境安定性が劣るために、経時的に画像濃度が低下しやすくなる傾向にあるためである。好ましくは、 $8\text{mg KOH/g}$ 以下である。

## 【0019】

また、本発明のトナー用線状ポリエステル樹脂は、質量平均分子量 $M_w$ が $25,000 \sim 100,000$ の範囲であるのが好ましい。質量平均分子量 $M_w$ を $25,000$ 以上とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にある。より好ましくは $29,000$ 以上である。質量平均分子量 $M_w$ を $100,000$ 以下とすることによって、トナーの定着性と光沢性が良好となる傾向にある。より好ましくは $90,000$ 以下である。

## 【0020】

本発明のトナー用線状ポリエステル樹脂は、上述のジカルボン酸等の酸成分とジオール等のアルコール成分をエステル化反応またはエステル交換反応、および縮合反応を経て重合することによって得ることができる。

## 【0021】

本発明のトナー用線状ポリエステル樹脂の製造条件は、限定されるものではなく、必要に応じて適宜選択することができるが、ジカルボン酸成分とジオール成

分とを 2 5 0 ~ 2 8 0 ℃ の範囲の温度、及び 2 0 0 k P a ~ 5 0 0 k P a の範囲の圧力下でエステル化反応させた後、2 5 0 ~ 3 0 0 ℃ の範囲であるとともにエステル化反応温度よりも 5 ℃ 以上高い温度、及び 1 k P a 以下の圧力下で縮重合するのが、特に好ましい。

**【0022】**

これは、エステル化反応温度を 2 5 0 ℃ 以上とすることによって、ジカルボン酸成分とジオール成分との反応性が良好となり、未反応モノマー量を減少させることができる傾向にあるためである。より好ましくは 2 6 0 ℃ 以上である。また、エステル化反応温度を 2 8 0 ℃ 以下とすることによって、反応中の低沸点モノマー（ジオール成分等）の蒸発を抑制することができ、未反応モノマー量を減少させることができる傾向にあるためである。より好ましくは 2 7 0 ℃ 以下である。

**【0023】**

また、エステル化反応中の圧力を 2 0 0 K p a 以上とすることによって、反応中の低沸点モノマーの反応系外への留出を抑制することができ、未反応モノマー量を減少させることができる傾向にあるためである。より好ましくは、2 5 0 K p a 以上である。一方、5 0 0 k p a 以下とすることによって、特にエステル化反応末期に生じる水の反応系外への留出が容易となり、ジカルボン酸成分とジオール成分との反応率を高めることができる傾向にあるためである。より好ましくは 4 5 0 k p a 以下である。

**【0024】**

さらに、エステル化反応に続く縮重合時における反応温度を 2 5 0 ℃ 以上とすることによって、重縮合反応性が良好となり、軟化温度が高く、非オフセット性に優れたトナー用樹脂を得ることができる傾向にあるためである。より好ましくは、2 6 0 ℃ 以上である。また、縮重合時における反応温度を 3 0 0 ℃ 以下とすることによって、樹脂の熱分解が抑制され、軟化温度が高く、非オフセット性に優れたトナー用樹脂を得ることができる傾向にあるためである。より好ましくは、2 9 0 ℃ 以下である。

**【0025】**

また、縮重合時の圧力を 1 k P a 以下とすることによって、重縮合反応性が良好となり、軟化温度が高く、非オフセット性に優れたトナー用樹脂を得ることができる傾向にあるためである。より好ましくは、0.8 k P a 以下である。

**【0026】**

さらに、本発明においては、エステル化反応温度より 5℃以上高い温度で、縮重合を行うのが特に好ましい。5℃以上高い温度で縮重合することで、オリゴマーや未反応成分の留出が抑制され、重縮合反応性が良好となることによって、軟化温度が高く、非オフセット性に優れたトナー用樹脂を得ることができる傾向にあるためである。より好ましくは 7℃以上である。

**【0027】**

本発明のトナー用線状ポリエステル樹脂の製造に際しては、例えば、チタンテトラブトキシド、ジブチルスズオキシド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、2 硫化スズ、3 酸化アンチモン、酢酸マンガン、2 酸化ゲルマンニウム等の重合触媒を用いることができる。

そして、これら重合触媒は、アンチモン、チタン、スズ、亜鉛およびマンガンから選ばれる少なくとも一種以上の金属原子が、全酸成分に対して 50～5000 p p m となる量を使用するのが好ましい。これは、金属原子が 50 p p m 以上となる量の重合触媒を使用することによって、軟化温度が高く、非オフセット性に優れたトナー用樹脂を得ることができる傾向にあるためである。より好ましくは、80 p p m 以上である。また、5000 p p m 以下となる量を使用することによって、光沢性に優れ、着色のないトナー用樹脂を得ることができる傾向にあるためである。より好ましくは、4800 p p m 以下である。

**【0028】**

また、ポリエステル樹脂の製造時における重合反応の進行は、反応系内の樹脂の分子量（粘度、軟化温度）増加に応じて上昇する、重合容器中の攪拌翼（一定速度で回転）のトルク値から確認可能である。この場合は、所望する樹脂の軟化温度に対応するトルク値に達した時を重合の終点とすることができる。

**【0029】**

本発明のトナーは、上述のトナー用線状ポリエステル樹脂をバインダー樹脂と

して含有するものである。結着樹脂の3～80質量%がこの樹脂からなるのが好ましく、その他、本発明以外のポリエステル樹脂、アクリル樹脂、環状オレフィン樹脂、エポキシ樹脂等と併用しても良い。

**【0030】**

本発明のトナーは、さらに、離型剤、着色剤、荷電制御剤、流動改質剤、磁性体等を含有することができるものである。

**【0031】**

離型剤としては、例えば、融点が60～100℃の範囲であるものが好ましい。これは、融点が60℃以上のものを使用することによって、トナーの耐プロッキング性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは65℃以上である。また、融点が100℃以下のものを使用することによって、トナーの低温定着性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは、95℃以下である。

**【0032】**

融点が60～100℃の離型剤としては、ライスワックス（融点79℃）、カルナバワックス（融点83℃）、パラフィンワックス（融点60～90℃）、蜜蝋（融点64℃）等を挙げることができる。

**【0033】**

これらは、必要に応じて1種以上を適宜選択して使用することができるが、なかでも25℃における針入度が3以下であるものが好ましい。これは、25℃における針入度が3以下であるものを使用すると、トナーの画像安定性が良好となる傾向にあるためである。

**【0034】**

離型剤は、本発明のトナー用線状ポリエステル樹脂の添加剤として、あらかじめ配合しておくことができ、離型剤の存在下で、このポリエステル樹脂を重合することもできる。特に、アルコール成分を含有する離型剤の存在下で重合すると、アルコール成分の一部がモノマー成分と反応し、重合体成分と離型剤成分との相溶性が向上する。これによって、本発明のトナー中に含有される、離型剤成分の分散径をより小さくすることができ、トナーの非オフセット性が向上する傾向にある。

## 【0035】

25℃における針入度が3以下であり、アルコール成分を含有する離型剤成分としては、例えば、ライスワックスやカルナバワックス等を挙げることができ、中でもカルナバワックスが、定着性を良好とするの点で特に好ましい。

## 【0036】

また、本発明のトナーには、その他の離型剤を必要に応じて配合することができる。その他の離型剤としては、ポリプロピレン系ワックス、ポリエチレン系ワックス、合成エステル系ワックス、脂肪酸アミド、シリコーン系ワックス等を挙げることができる。

## 【0037】

これら離型剤は、本発明のトナー中に1～10質量%の範囲で含有されるのが好ましい。これは、離型剤成分の含有量を1質量%以上とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは1.5質量%以上である。また、含有量が10質量%以下とすることによって、トナーの光沢性や画像安定性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは9質量%以下である。

## 【0038】

本発明のトナーに使用できる着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染顔料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染料もしくは顔料などを挙げることができる。これらの染料や顔料はそれぞれ単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。フルカラートナーの場合には、イエローとしてベンジジンイエロー、モノアゾ系染顔料、縮合アゾ系染顔料など、マゼンタとしてキナクリドン、ローダミン系染顔料、モノアゾ系染顔料など、シアンとしてフタロシアニンブルーなどが挙げられる。着色剤は、トナーの色調や画像濃度、熱特性の点から、トナー中に2～10質量%程度の量で使用されるのが好ましい。

## 【0039】

本発明のトナーに使用できる荷電制御剤としては、正帯電制御剤として4級アンモニウム塩や、塩基性もしくは電子供与性の有機物質等が挙げられ、負帯電制御剤として金属キレート類、含金属染料、酸性もしくは電子求引性の有機物質等が挙げられる。カラートナーの場合、帯電制御剤が無色ないし淡色で、トナーへの色調障害がないことが重要であり、例としてはサリチル酸またはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウム等との金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物等が挙げられる。さらに、スチレン系、アクリル酸系、メタクリル酸系、スルホン酸基を有するビニル重合体を荷電制御剤として用いてもよい。これらの荷電制御剤は、トナー中に0.5～5質量%の量で使用するのが好ましい。これは、荷電制御剤を0.5質量%以上とすることによってトナーの帯電量が十分なレベルとなり、5質量%以下とすることによって荷電制御剤の凝集による帯電量の低下が抑制される傾向にあるためである。

#### 【0040】

本発明のトナーに使用できる流動改質剤などの添加剤としては、微粉末のシリカ、アルミナ、チタニア等の流動性向上剤、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機微粉末、スチレン樹脂、アクリル樹脂などの抵抗調節剤、滑剤などが挙げられ、これらは内添剤または外添剤として使用される。これらの添加剤は、トナー中に0.05～10質量%の量で使用する。これらの添加剤の使用量を0.05質量%以上とすることによってトナーの性能改質効果が十分に得られる傾向にあり、10質量%を以下とすることによってトナーの画像安定性が良好となる傾向にある。

#### 【0041】

本発明のトナーは、磁性1成分現像剤、非磁性1成分現像剤、2成分現像剤の何れの現像剤としても使用できる。磁性1成分現像剤として用いる場合には磁性体を含むし、磁性体としては、例えば、フェライト、マグネタイト等をはじめとする、鉄、コバルト、ニッケル等を含む強磁性の合金の他、化合物や強磁性元素を含まないが、適当に熱処理することによって強磁性を表すようになる合金、例えば、マンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-スズ等のマンガンを銅とを含む所謂ホイスラー合金、二酸化クロム等が挙げられる。これらの磁性体は、好

ましくはトナー中に40～60質量%の範囲で使用できる。磁性体の使用量を40質量%以上とすることによってトナーの帯電量が充分なレベルとなる傾向にあり、60質量%以下とすることによってトナーの定着性が良好となる傾向にある。また、2成分現像剤として用いる場合、キャリアと併用して用いられる。キャリアとしては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉などの磁性物質、それらの表面に樹脂コーティングを施したものの、磁性キャリア等の公知のものを使用することができる。樹脂コーティングキャリアのための被覆樹脂としては、一般に知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル共重合系樹脂、シリコン系樹脂、変性シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、それらの樹脂の混合物などを使用することができる。

**【0042】**

本発明のトナーは、例えば、上述のトナー用樹脂、および離型剤、着色剤、荷電制御剤、流動改質剤、磁性体等を混合した後、2軸押出機などで熔融混練し、粗粉碎、微粉碎、分級を行い、必要に応じて無機粒子の外添処理等を行って製造することができる。特に、混練工程においては、押出機のシリンダー内温度がポリエステル系樹脂の軟化温度よりも高い温度で混練するのが好ましい。また、上記工程において、微粉碎～分級後にトナー粒子を球形にするなどの処理を行ってもよい。

**【0043】**

本発明のトナーにおいては、 $T_g$ が45～70℃範囲であるのが好ましい。 $T_g$ を45℃以上とすることによって、トナーの耐ブロッキング性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは47℃以上である。 $T_g$ を70℃以下とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にある。より好ましくは68℃以下である。

**【0044】**

また、本発明のトナーは、軟化温度が90～140℃の範囲であるのが好ましい。軟化温度を90℃以上とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にある。より好ましくは95℃以上であり、さらに好ましくは、100℃以上である。軟化温度を140℃以下とすることによって、トナーの定着性



が良好となる傾向にある。より好ましくは130℃以下、さらに好ましくは120℃以下である。

**【0045】**

さらに、本発明のトナーは、120℃での溶融粘度が100～5000 Pa Sの範囲であるのが好ましい。溶融粘度を100 Pa S以上とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にある。より好ましくは200 Pa S以上である。溶融粘度を5000 Pa S以下とすることによって、トナーの定着性や光沢性が良好となる傾向にある。より好ましくは4600 Pa S以下である。

**【0046】**

また、本発明のトナーは、重量平均分子量 $M_w$ が8,000～60,000の範囲であるのが好ましい。重量平均分子量 $M_w$ を8,000以上とすることによって、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にある。より好ましくは、10,000以上である。重量平均分子量 $M_w$ を60,000以下とすることによって、トナーの定着性が良好となる傾向にある。より好ましくは50,000以下である。

**【0047】**

また、本発明のトナーは、平均粒径が7  $\mu$  m以下であるのが好ましい。これは、トナーの平均粒径が7  $\mu$  m以下であることによって、非オフセット性に優れるとともに、光沢性や解像度に優れた画像が得られる傾向にあるためである。

**【0048】**

以下に本発明の実施例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。また、本実施例で示される樹脂やトナーの評価方法は以下の通りである。

**【0049】**

・樹脂／トナー評価方法

1) ガラス転移温度

示差走査熱量計を用いて、昇温速度5℃／分で測定した時のチャートのベースラインとガラス転移温度近傍にある吸熱カーブの接線との交点の温度。

**【0050】**

## 2) 軟化温度

島津製作所（株）製フローテスター CFT-500 を用い、 $1\text{ mm } \phi \times 10\text{ mm}$  のノズルにより、荷重  $294\text{ N}$  ( $30\text{ Kgf}$ )、昇温速度  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の等速昇温下で測定した時、サンプル  $1.0\text{ g}$  中の  $1/2$  が流出した温度。

【0051】

## 3) 酸価

KOH 溶液を用いた滴定法による測定値。

【0052】

## 4) 質量平均分子量

質量平均分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（東ソー社製 HCL-8200）を用いて以下の測定条件で行ったものである。

カラム条件 : TSK gel GMHXL  $\times 3$

オープン温度 :  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$

溶離剤 : テトラヒドロフラン

流速 :  $1\text{ ml}/\text{分}$

試料濃度 :  $0.4\text{ 重量}\%$

注入量 :  $100\text{ }\mu\text{l}$

検出器 : RI

【0053】

## 5) 非オフセット性の評価法

シリコンオイルが塗布されていない定着ローラーを有し、ローラー速度  $100\text{ mm}/\text{s}$  に設定した温度変更可能であるプリンターを用いて印刷を行い、非オフセット性の評価を行った。また、定着時に定着ローラーにトナーが移行するときの最高温度をオフセット発生温度と定め、以下の基準を用いて非オフセット性を判断した。

◎（非常に良好） : オフセット発生温度が  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上

○（良好） : オフセット発生温度が  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  未満

△（使用可能） : オフセット発生温度が  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  未満

×（劣る） : オフセット発生温度が  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  未満

## 【0054】

## 6) 定着性

非オフセット性の評価方法と同一条件でトナーを紙に定着させたときに、トナーが紙に定着し始めるときの最低温度を定着温度とし、以下の基準で判定した。

- ◎ (非常に良好) : 定着温度が 120℃未満
- (良好) : 定着温度が 120℃以上 130℃未満
- △ (使用可能) : 定着温度が 130℃以上 160℃未満
- × (劣る) : 定着温度が 160℃以上

## 【0055】

## 7) 耐ブロッキング性

トナーを約 5 g 秤量してサンプル瓶に投入し、これを 50℃に保温された乾燥機に約 24 時間放置し、トナーの凝集程度を評価して耐ブロッキング性の指標とした。評価基準を以下の通りとした。

- ◎ (良好) : サンプル瓶を逆さにするだけで分散する
- (使用可能) : サンプル瓶を逆さにし、2～3 回叩くと分散する
- × (劣る) : サンプル瓶を逆さにし、4～5 回以上叩くと分散する

## 【0056】

## 8) 光沢性

150℃で画像をトナーに定着させ、日本電色工業株式会社製のグロスメーター PG-1 を用いて測定を行い、入射角 75 度のときの測定値により、以下の基準で評価した。

- ◎ (非常に良好) : 光沢度が 30 以上 40 未満
- (良好) : 光沢度が 20 以上 30 未満
- △ (使用可能) : 光沢度が 10 以上 20 未満
- × (劣る) : 光沢度が 10 未満

## 【0057】

(製造例 1) : 線状ポリエステル樹脂の製造例

表 1 に示す仕込み組成のモノマー成分と、触媒として、2500 ppm の 3 酸化アンチモンを蒸留塔備え付けの反応容器に投入した。次いで、反応容器中の攪

拌翼の回転数を 120 rpm に保ち、昇温を開始し、反応系内の温度および圧力が表 1 記載のエステル化反応温度になるように加熱し、この温度を保持した。反応系から水が留出し、エステル化反応が開始してから約 7 時間後、水の留出がなくなり、反応を終了した。次いで、反応系内の温度を上げて表 1 記載の縮重合反応温度に保ち、反応容器内を約 40 分かけて減圧し、真空度を表 1 記載の値とし、反応系からジオール成分を留出させながら縮合反応を行った。反応とともに反応系の粘度が上昇し、粘度上昇とともに真空度を上昇させ、攪拌翼のトルクが所望の軟化温度を示す値となるまで縮合反応を実施した。そして、所定のトルクを示した時点で反応系を常圧に戻し、加熱を停止し、窒素により加圧して約 40 分かけて反応物を取り出し、樹脂 A～F を得た。

このようにして得られた樹脂 A～F を液体ガスクロマトグラフィーにより組成分析した結果、表 1 に示す樹脂組成となっていた。また、樹脂の特性値を同じく表 1 に示す。

【0058】

【表 1】

| 仕 込 組 成       |                            | 樹脂 A   | 樹脂 B   | 樹脂 C   | 樹脂 D   | 樹脂 E   | 樹脂 F   |
|---------------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|               |                            | テレフタル酸 | 90     | 60     | 75     | 60     | 60     |
| ジカルボン酸成分(モル部) | イソフタル酸                     | 10     | 40     | 20     | 40     | 40     | 20     |
|               | アジピン酸                      | -      | -      | 5      | -      | -      | 13     |
|               | ネオペンチルグリコール                | -      | -      | -      | -      | -      | 40     |
| ジオール成分(モル部)   | プロピレングリコール                 | -      | -      | -      | 30     | -      | -      |
|               | シクロヘキサジメタノール               | 30     | 15     | 15     | -      | 15     | 15     |
|               | エチレングリコール                  | 110    | 125    | 125    | 105    | 125    | 85     |
|               | ジオールA                      | -      | -      | -      | 5      | -      | -      |
|               | テレフタル酸                     | 89.8   | 60.2   | 75.0   | 59.6   | 59.6   | 67.2   |
| ジカルボン酸成分(モル部) | イソフタル酸                     | 10.2   | 39.8   | 19.9   | 40.4   | 40.4   | 20.1   |
|               | アジピン酸                      | -      | -      | 5.1    | -      | -      | 12.7   |
|               | ネオペンチルグリコール                | -      | -      | -      | -      | -      | 40.1   |
| ジオール成分(モル部)   | プロピレングリコール                 | -      | -      | -      | 29.8   | -      | -      |
|               | シクロヘキサジメタノール               | 30.5   | 15.2   | 15.3   | -      | 15.0   | 15.2   |
|               | エチレングリコール                  | 70.5   | 85.8   | 85.8   | 66.0   | 86.0   | 44.7   |
|               | ジオールA                      | -      | -      | -      | 5.2    | -      | -      |
|               | 軟化温度 (°C)                  | 160    | 190    | 175    | 210    | 150    | 163    |
| 樹脂 特 性        | Tg (°C)                    | 65.1   | 62.1   | 58.1   | 73.0   | 65.1   | 52.5   |
|               | 酸価 (mgKOH/g)               | 3.5    | 2.5    | 5.1    | 1.0    | 3.0    | 5.3    |
|               | 質量平均分子量                    | 29,000 | 70,000 | 41,000 | 90,000 | 25,000 | 38,000 |
|               | エステル化反応温度 (°C)             | 265    | 265    | 265    | 270    | 250    | 260    |
|               | エステル化反応時の圧力 (kPa)          | 400    | 400    | 400    | 450    | 250    | 400    |
| 製 造 条 件       | 縮重合反応温度 (°C)               | 280    | 280    | 280    | 290    | 260    | 267    |
|               | 縮重合反応時の圧力 (kPa)            | 0.2    | 0.2    | 0.2    | 0.8    | 0.2    | 0.2    |
|               | (縮重合反応温度 - エステル化反応温度) (°C) | 15     | 15     | 15     | 20     | 10     | 7.0    |

【0059】

・ジオールA：ポリオキシプロピレン (2, 3) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン

【0060】

(製造例 2) 線状ポリエステル樹脂の製造例

表 2 記載のモノマー仕込組成と製造条件を採用する以外は、製造例 1 と同様に

して、樹脂 1 ～ 4 を得た。樹脂 1 ～ 4 の樹脂組成、特性値を同じく表 2 に示す。

【0061】

【表 2】

| 仕 込 組 成       |                            | 樹脂 1   | 樹脂 2   | 樹脂 3  | 樹脂 4  |
|---------------|----------------------------|--------|--------|-------|-------|
|               | ジカルボン酸成分(モル部)              | 75     | 75     | 65    | 75    |
|               | イソフタル酸                     | 20     | 20     | 20    | 20    |
|               | アジピン酸                      | 5      | 5      | 5     | 5     |
| ジオール成分(モル部)   | シクロヘキサジメタノール               | 15     | 15     | 15    | 15    |
|               | エチレングリコール                  | 125    | 125    | 125   | 125   |
| ジカルボン酸成分(モル部) | テレフタル酸                     | 75.0   | 75.0   | 65.0  | 75.0  |
|               | イソフタル酸                     | 19.9   | 19.9   | 19.9  | 19.9  |
|               | アジピン酸                      | 5.1    | 5.1    | 10.1  | 5.1   |
| ジオール成分(モル部)   | シクロヘキサジメタノール               | 15.3   | 15.3   | 15.3  | 15.3  |
|               | エチレングリコール                  | 86.0   | 86.0   | 86.0  | 86.0  |
| 樹 脂 特 性       | 軟化温度 (°C)                  | 140    | 135    | 125   | 125   |
|               | Tg (°C)                    | 56.0   | 56.0   | 48.0  | 56.0  |
|               | 酸価 (mgKOH/g)               | 7.0    | 8.0    | 11.0  | 7.5   |
|               | 質量平均分子量                    | 15,000 | 11,000 | 7,000 | 7,000 |
| 製 造 条 件       | エステル化反応温度 (°C)             | 240    | 265    | 310   | 265   |
|               | エステル化反応時の圧力 (kPa)          | 400    | 150    | 400   | 550   |
|               | 縮重合反応温度 (°C)               | 280    | 280    | 280   | 280   |
|               | 縮重合反応時の圧力 (kPa)            | 0.2    | 0.2    | 0.2   | 0.2   |
|               | (縮重合反応温度 - エステル化反応温度) (°C) | 40     | 15     | -30   | 15    |

【0062】

(製造例 3) 線状ポリエステル樹脂の製造例

表 3 記載のモノマー仕込組成と製造条件を採用する以外は、製造例 1 と同様に

して、樹脂5～8を得た。樹脂5～8の樹脂組成、特性値を同じく表3に示す。

【0063】

【表3】

| 仕 込 組 成 | ジカルボン酸成分(モル部) | ジオール成分(モル部) | 樹脂組成 | 樹脂5    | 樹脂6    | 樹脂7     | 樹脂8    |
|---------|---------------|-------------|------|--------|--------|---------|--------|
|         |               |             |      | テレフタル酸 | テレフタル酸 | テレフタル酸  | テレフタル酸 |
|         |               |             |      | 75     | 75     | 80      | 60     |
|         |               |             |      | 20     | 20     | 20      | 40     |
|         |               |             |      | 5      | 5      | -       | -      |
|         |               |             |      | 15     | 15     | 15      | 15     |
|         |               |             |      | 125    | 125    | 125     | 125    |
|         |               |             |      | 75.0   | 75.0   | 80.0    | 59.6   |
|         |               |             |      | 19.9   | 19.9   | 19.9    | 40.4   |
|         |               |             |      | 5.1    | 5.1    | -       | -      |
|         |               |             |      | 15.3   | 15.3   | 15.3    | 15.0   |
|         |               |             |      | 86.0   | 86.0   | 86.0    | 86.0   |
|         |               |             |      | 130    | 135    | 230     | 140    |
|         |               |             |      | 56.0   | 56.0   | 78.0    | 65.1   |
|         |               |             |      | 8.0    | 8.5    | 0.5     | 3.4    |
|         |               |             |      | 9,000  | 11,000 | 115,000 | 15,000 |
|         |               |             |      | 265    | 265    | 265     | 250    |
|         |               |             |      | 400    | 400    | 400     | 250    |
|         |               |             |      | 240    | 280    | 310     | 250    |
|         |               |             |      | 0.2    | 2      | 0.2     | 0.2    |
|         |               |             |      | 25     | 15     | 45      | 0      |
| 樹 脂 組 成 |               |             |      |        |        |         |        |
| 樹 脂 特 性 |               |             |      |        |        |         |        |
| 製 造 条 件 |               |             |      |        |        |         |        |

【0064】

実施例 1

上記で得られた樹脂A～Fを用いて、トナー化を行った。樹脂A～Fのそれぞれ18質量部に対して、ポリエステル樹脂（樹脂組成：テレフタル酸／ネオペンチルグリコール／エチレングリコール＝100／90／11（モル部）、質量平均分子量 $M_w$ 4,500、軟化温度105℃、 $T_g$ 56℃、酸価25mg KOH/g）70質量部、キナクリドン顔料（クラリアント社製E02）5質量部、カルナバワックス（東洋ペトロライド社製）5質量部、負帯電性の荷電制御剤（オリエント化学社製E-84）2質量部を配合したものをヘンシェルミキサーで30分間混合した。次いで、得られた混合物を2軸混練機で2回溶融混練した。溶融混練は、内温を製造例1～3の軟化温度に設定して行った。混練後、冷却してトナー塊を得、ジェットミル微粉碎機で微粉碎し、分級機でトナーの粒径を整え、粒径を5 $\mu$ mとした。得られた微粉末に対して、0.25%のシリカ（日本アエロジル社製R-972）を加え、ヘンシェルミキサーで混合して付着させ、最終的にトナーA～Fを得た。

得られたトナーA～Fについて前述の評価方法を用いてトナー評価を行った。これらのトナーの評価結果を表4に示した。

表4からわかるように、定着性については、トナーA、C、Eが優れ、トナーB、Dは良好であった。非オフセット性については、トナーB、C、Dが優れ、トナーA、Fは良好であり、トナーEは実用可能レベルであった。耐ブロッキング性については、トナーA、B、D、Eは優れ、トナーC、Fは良好であった。光沢性については、トナーA、C、E、Fは優れ、トナーB、Dは良好であった。

【0065】



【表 4】

| トナーNo. (樹脂No. ) | A | B | C | D | E | F |
|-----------------|---|---|---|---|---|---|
| 定着性             | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |
| 非オフセット性         | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | ○ |
| 耐ブロッキング性        | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ○ |
| 光沢性             | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ |

【0066】

## 比較例 1

トナーの配合において、表 2 に記載された樹脂 1 ～ 4 を使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー 1 ～ 4 を得た。

得られたトナー 1 ～ 4 について実施例 1 と同じ評価方法を用いてトナー評価を行った。これらのトナーの評価結果を表 5 に示した。

その結果、トナー 1 は定着性と光沢性に優れ、耐ブロッキング性が良好であったもののエステル化反応温度が低いため、樹脂の縮重合反応時にオリゴマーが多量に留出し、軟化温度が所定の値まで上昇しなかったため、非オフセット性が不良となった。また、トナー 2 は定着性と光沢性に優れ、耐ブロッキング性が良好であったものの、エステル化の反応圧力が低いため、ジオール成分が留出し、縮重合反応時にオリゴマーが多量に留出し、軟化温度が所定の値まで上昇しなかったため、非オフセット性が不良となった。さらに、トナー 3 は定着性、光沢性に優れていたが、耐ブロッキング性が不良であった他、エステル化反応温度が高いため、ジオール成分が留出し、縮重合反応時にオリゴマーが多量に留出し、軟化温度が所定の値まで上昇しなかったため、非オフセット性が不良となった。そして、トナー 4 は定着性と光沢性に優れ、耐ブロッキング性が良好であったものの、エステル化の反応圧力が高いため、反応性が劣り、オリゴマーが多量に留出し、軟化温度が所定の値まで上昇しなかったため、非オフセット性が不良となった。

## 【0067】

## 比較例 2

トナーの配合において、表 3 に記載された樹脂 5 ～ 8 を使用する以外は、実施例 1 と同様にしてトナー 5 ～ 8 を得た。

得られたトナー 5 ～ 8 について実施例 1 と同じ評価方法を用いてトナー評価を行った。これらのトナーの評価結果を表 5 に示した。

その結果、トナー 5 は定着性と光沢性に優れ、耐ブロッキング性が良好であったものの、縮重合反応温度が低いために、軟化温度が所定の値まで上昇しなかったため、非オフセット性が不良となった。さらに、トナー 6 は定着性と光沢性に優れ、耐ブロッキング性が良好であったものの、縮重合反応真空圧力が高いために、軟化温度が所定の値まで上昇しなかったため、非オフセット性が不良となった。そして、トナー 7 は、非オフセット性、耐ブロッキング性が優れていたものの、縮重合反応温度が高いために、軟化温度が高くなり定着性、光沢性が不良となった。さらに、トナー 8 は定着性、耐ブロッキング性、光沢性に優れていたものの、エステル化反応温度と縮重合反応温度差がなかったことによって、軟化温度が所定の値まで上昇しなかったため、非オフセット性が不良であった。

## 【0068】

【表 5】

| トナーNo. (樹脂No.) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 定着性            | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | ◎ |
| 非オフセット性        | × | × | × | × | × | × | ◎ | × |
| 耐ブロッキング性       | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| 光沢性            | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | ◎ |

## 【0069】

## 【発明の効果】

本発明によれば、物性バランスが良く、特に非オフセット性と光沢性に優れる

トナーを提供できる、トナー用線状ポリエステル樹脂、およびその製造方法を提供することが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 物性バランスが良く、特に非オフセット性と光沢性に優れるトナーを提供できる、トナー用線状ポリエステル樹脂、およびその製造方法の提供。

【解決手段】 炭素数3～10の脂肪族ジオールを全カルボン酸成分100モル部に対して10～60モル部含有し、ガラス転移温度が50～75℃の範囲にあり、軟化温度が150～220℃の範囲にあり、酸価が10mg KOH/g以下であるトナー用線状ポリエステル樹脂。上述の樹脂をバインダーとして含有するトナー。ジカルボン酸成分とジオール成分とを250～280℃の範囲の温度、及び200kPa～500kPaの範囲の圧力下でエステル化反応させた後、250～300℃の範囲であるとともにエステル化反応温度よりも5℃以上高い温度、及び1kPa以下の圧力下で縮重合する、トナー用線状ポリエステル樹脂の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2003-068375

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006035]

|          |                 |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 1998年 4月23日     |
| [変更理由]   | 住所変更            |
| 住 所      | 東京都港区港南一丁目6番41号 |
| 氏 名      | 三菱レイヨン株式会社      |